



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08199096 A**(43) Date of publication of application: **06 . 08 . 96**

(51) Int. Cl.

C09D 5/24
C08K 3/22
C08K 5/54

(21) Application number: **07010983**(22) Date of filing: **26 . 01 . 95**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS
CORP DAINIPPON TORYO CO
LTD**(72) Inventor: **MUROUCHI MASAHIITO
HAYASHI TOSHIHARU
NISHIHARA AKIRA
ISHIHARA MASAOKI**

**(54) CONDUCTIVE FILM-FORMING COMPOSITION
AND PRODUCTION OF GLASS PLATE COVERED
WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a compsn. capable of forming a glassy transparent conductive film excellent in transparency, electrical conductivity, adhesion and coating film hardness according to a coating method by blending an ITO powder with a solvent, a coupling agent, and a specific metal compd. at specific proportions.

CONSTITUTION: This compsn. comprises 100 pts.wt. tin-contg. indium oxide powder (ITO powder), a solvent,

0.5-5 pts.wt. coupling agent, and 0.2-15 pts.wt. metal compd. selected from among metal salts of org. acids and inorg. acids. This compsn. is applied on a glass plate and fired in an inert or reducing atmosphere at or above 300°C to produce a glass plate covered with a transparent conductive film. Alternatively, liq. A comprising the ITO powder, solvent and coupling agent may be applied on a glass plate to form a coating film, which is then impregnated with liq. B comprising the metal compd. and solvent, followed by firing. A glass plate covered with a transparent conductive film can be produced by a simple and effective coating method.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 1 9 9 0 9 6

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/24	P Q W		
C 0 8 K	3/22	K A E		
	5/54	K C D		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 1 0 頁)

(21)出願番号 特願平 7 - 1 0 9 8 3

(22)出願日 平成7年(1995)1月26日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72)発明者 室内 聖人

東京都田無市芝久保町3-18-8

(72)発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マ
テリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電膜形成用組成物と透明導電膜被覆ガラス板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 錫を含む酸化インジウム (ITO) 粉末100重量部に、溶媒、0.1～5重量部のカップリング剤、ならびに金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた0.1～5重量部の金属化合物、からなる導電膜形成用組成物をガラス上に塗布し、300℃以上の不活性または還元性雰囲気中で焼成して、透明導電膜で被覆されたガラスを得る。別法として、上記ITO粉末と溶媒とカップリング剤からなるガラス上の塗膜に上記金属化合物0.2～15重量部を含有する液を含浸させ、同様に焼成してもよい。

【効果】 表面抵抗値 $10^1 \sim 10^2 \Omega/\square$ 、ヘーズ1%以下の導電性と透明性に優れ、かつ密着性と硬度にも優れた透明導電膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫を含有する酸化インジウム粉末、溶媒、カップリング剤、ならびに金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた金属化合物、からなる無バインダーの導電膜形成用組成物であって、前記酸化インジウム粉末100重量部に対して前記カップリング剤を0.1~5重量部、前記金属化合物を0.2~15重量部の割合で含有することを特徴とする導電膜形成用組成物。

【請求項2】 錫を含有する酸化インジウム粉末、溶媒、ならびに前記粉末100重量部に対して0.1~5重量部の量のカップリング剤からなるA液と、金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた金属化合物と溶媒とからなるB液とから構成される、無バインダーの2液型の導電膜形成用組成物。

【請求項3】 前記A液が、金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた金属化合物を前記粉末100重量部に対して15重量部より少ない量でさらに含有している、請求項2記載の導電膜形成用組成物。

【請求項4】 前記カップリング剤がシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、およびアルミニート系カップリング剤より選ばれ、前記金属化合物がC 20
o、Ni、Pb、In、Zn、Al、Fe、Ti、SnおよびSbより選ばれた金属の化合物である、請求項1、2または3記載の導電膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1または4記載の導電膜形成用組成物をガラス板に塗布し、300℃以上の不活性または還元性雰囲気中で焼成することからなる、透明導電膜被覆ガラス板の製造方法。

【請求項6】 請求項2、3または4記載の導電膜形成用組成物のA液をガラス板に塗布した後、得られた塗膜に、この導電膜形成用組成物のB液を、含浸後の塗膜中の前記金属化合物の量が前記粉末100重量部に対して0.2~15重量部となるように含浸させ、300℃以上の不活性または還元性雰囲気中で焼成することからなる、透明導電膜被覆ガラス板の製造方法。

【請求項7】 前記カップリング剤がシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、およびアルミニート系カップリング剤より選ばれ、前記金属化合物がC 40
o、Ni、Pb、In、Zn、Al、Fe、Ti、SnおよびSbより選ばれた金属の化合物である、請求項5または6記載の透明導電膜被覆ガラス板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明電極、帯電防止膜、熱線反射膜、電磁波シールド膜、面発熱体、タッチパネル等の分野に利用できる導電膜形成用組成物と、その導電膜形成用組成物から形成された透明導電膜被覆ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 透明導電膜の形成法は、CVD、スパツ 50

タリング法等を含む気相法と、塗布法とに大別される。気相法は、従来より最も広く用いられている膜形成方法であり、高性能の透明導電膜を形成できるが、装置が高価であって、生産性や歩留まりが悪く、大面積の成膜には不向きである。

【0003】 一方、導電性微粒子をバインダー溶液（バインダーと溶媒からなる溶液）中に分散させて塗料化し、得られた導電性塗料を基板に塗布して乾燥、硬化させ、透明導電膜を形成する塗布法は、導電膜を形成する基板の寸法や形成の制限が少なく、設備が簡単で生産性に優れており、簡便に透明導電膜を形成することができる。塗布法でヘーズ（曇度）の低い透明性に優れた導電膜を得るには、塗料化の段階でバインダー溶液中に導電性微粒子を一次粒子に近い状態までほぼ完全に分散させることが重要である。即ち、バインダーは、ITO粉末を分散させる作用と、ITO粉末を結合させる作用を果たす必要がある。

【0004】 バインダーとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明性に優れた樹脂が一般的であるが、エチルシリケートやその縮合物などの金属アルコキシドを使用する場合もある。導電性微粒子としては、ドーパ原子としてAlまたは他の金属を含有する酸化亜鉛、アンチモンを含有する酸化錫等も使用できるが、代表例は、特に低抵抗の膜を得ることが知られている、錫を含有する酸化インジウム（以下、ITOともいう）である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、液晶ディスプレイ、タッチパネル、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイあるいは蛍光ディスプレイ等の高性能化は目ざましく、これらに用いられる透明電極や帯電防止膜は、より一層の光学特性と導電性の向上が求められるようになってきた。しかし、塗布法により形成される導電膜は、導電性微粒子としてITO粉末を使用しても、気相法により得られたものに比べ、ヘーズや導電性の点で劣っており、上記の要請には満足に対応することができなかった。

【0006】 本発明の目的は、導電膜を容易に形成できる塗布法を用いて、ヘーズ、導電性、密着性および膜硬度に優れた導電膜を形成しうる導電膜形成用組成物とその透明導電膜形成用組成物から形成された透明導電膜被覆ガラスを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、ITO粉末、溶媒およびバインダーからなる、塗布法に用いる従来の導電塗料では、ヘーズ低下のために行うITO粉末の分散処理工程で、ITO粉末の表面が絶縁性のバインダーで被覆されてしまい、バインダーが乾燥または焼付後の塗膜中にも残留するため、塗膜内のITO粉末はバインダ

一により被覆されたままであり、粉末間の直接接触が必要な電子移動が阻害されて、導電性の向上（抵抗値の低下）を妨げることがわかった。

【0008】従って、バインダーを使用した従来の導電塗料では、ヘーズ低下を優先させるために十分なITO粉末の分散を行うと、膜の抵抗値が増大する。逆に、抵抗値の低下を優先させると、ITO粉末の分散が犠牲となりヘーズが高くなる。そのため、ヘーズと導電性とを同時に改善することが困難である。

【0009】このような知見に基づいてさらに研究を続けた結果、バインダーの代わりに焼成時に分解するカップリング剤を用いても、ITO粉末を塗料中に十分に分散させることができることを見出した。しかし、カップリング剤だけではITO粉末の結合力が不足し、焼成後に得られる透明導電膜の密着性や膜硬度が低下し、ヘーズや導電性もまだ不十分である。この点は、焼結助剤として金属の有機酸塩または無機酸塩等の金属化合物を使用し、この金属化合物を予め塗料中にカップリング剤と一緒に配合しておくか、或いはITO粉末とカップリング剤から得られた塗膜に、この金属化合物の溶液を含浸させることで解決でき、上記目的を達成することができると判明した。

【0010】本発明の導電膜形成用組成物は、下記①の1液型組成物と、下記②の2液型組成物のいずれの形態でもよい。

①錫を含有する酸化インジウム粉末（＝ITO粉末）、溶媒、カップリング剤、ならびに金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた金属化合物、からなる導電膜形成用組成物であって、前記酸化インジウム粉末100重量部に対して前記カップリング剤を0.1～5重量部、前記金属化合物を0.2～15重量部の割合で含有することを特徴とする無バインダーの導電膜形成用組成物。

【0011】②ITO粉末、溶媒、ならびに前記粉末100重量部に対して0.1～5重量部の量のカップリング剤からなるA液と、金属の有機酸塩および無機酸塩より選ばれた金属化合物と溶媒とからなるB液とから構成される、無バインダーの2液型の導電膜形成用組成物。ただし、A液は、上記金属化合物を前記粉末100重量部に対して15重量部より少ない量でさらに含有していてもよい。即ち、上記金属化合物の一部はA液中に存在させてもよい。

【0012】好適態様にあつては、前記カップリング剤はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、およびアルミネート系カップリング剤より選ばれ、前記金属化合物はCo、Ni、Pb、In、Zn、Al、Fe、Ti、SnおよびSbより選ばれた金属の化合物である。

【0013】上記①の1液型の導電膜形成用組成物は、これをガラス板に塗布し、300℃以上の不活性または還元性雰囲気中で焼成することにより、ガラス板上に透明導電膜を形成することができる。

【0014】上記②の2液型の導電膜形成用組成物は、そのA液をガラス板に塗布した後、得られた塗膜に、前記粉末100重量部に対して0.2～15重量部の量の前記金属化合物を含有するB液を含浸させ、300℃以上の不活性または還元性雰囲気中で焼成することにより、ガラス板上に透明導電膜を形成することができる。なお、A液が既に前記金属化合物を含有している場合には、B液の含浸量は、含浸後の塗膜中の前記金属化合物の割合が、前記粉末100重量部に対して0.2～15重量部となるようにする。

【0015】なお、2液型の導電膜形成用組成物は、塗布前にA液とB液とを混合し、上記1液型の導電膜形成用組成物と同様に塗布および焼成して、ガラス板上に透明導電膜を形成することもできる。

【0016】いずれの方法により得られた透明導電膜も、ITO粉末が、カップリング剤および焼結助剤として用いた金属化合物の分解により生成した金属酸化物などの無機金属化合物によって焼結された構造を有する。

【0017】

【作用】本発明で用いるITO粉末は、市販品を利用してもよく、あるいは公知の方法（例えば、錫とインジウムの塩化物の酸性水溶液をアルカリで中和して、錫／インジウム水酸化物を共沈させ、この共沈物を焼成する）で製造することもできる。ITO粉末は、(In+Sn)の合計量に対するSnの含有量が1～15原子%の範囲のものが、特に低抵抗であるので好ましい。Sn含有量がこの範囲を外れると、ITO粉末自体の抵抗（体積抵抗値）が高くなる傾向がある。また、ITO粉末の平均一次粒子径は、形成された膜の透明性を阻害しないように、0.5μm以下、特に0.2μm以下であることが好ましい。

【0018】ITO粉末の表面にはOH基などの極性基が存在し、しかも非常に微細な粒子からなるため、表面活性が高い。従って、ITO粉末は非常に凝集し易く、溶媒中で分散させるために、分散剤や界面活性剤ではITO粉末を完全に分散させることは難しく、たとえ分散できたとしても、焼成時に導電性に悪影響を及ぼす熱分解物が生じることが判明した。

【0019】本発明では、カップリング剤を用いてITO粉末を溶媒中に分散させる。本発明で使用可能なカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、およびアルミネート系カップリング剤から選ばれた1種もしくは2種以上を使用することが好ましい。これらのカップリング剤の例としては、炭素数1～8のアルキル基もしくはフェニル基を有するシラン系カップリング剤、炭素数1～18のアルキレート基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルホスファイト基もしくはアルキルバイロホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤、ならびにアセトアルコキシ基を有するアルミネート系カップリング剤が代表的なものとして挙げられる。

【0020】本発明で使用できるカップリング剤の具体例としては、メチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン等の炭素数1~8のアルキル基を有するシラン系カップリング剤；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のフェニル基を有するシラン系カップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクチロイルチタネート等の炭素数1~18のアルキレート基を有するチタネート系カップリング剤；テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジドシルホスファイト）チタネート等のアルキルホスファイト基を有するチタネート系カップリング剤；ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート等のアルキルバイロホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤；アセトエチルアルミニウムジイソプロピレート、アセトオクチルアルミニウムジイソプロピレート等のアセトアルコキシ基を有するアルミネート系アルミニウム系カップリング剤が挙げられる。

【0021】これらのカップリング剤は、ITO粉末に対する親和性の高い極性基（例、アルコキシ基）と、溶媒に対する親和性の高い基（例、アルキル基、フェニル基）とを有している。カップリング剤の極性基がITO粉末表面の極性基と結合して、粉末表面にカップリング剤が適度に吸着される結果、粉末の凝集が制御され、同時にカップリング剤の別の基が溶媒に対して親和性を示すことにより、ITO粉末の溶媒中での分散性が向上するものと推測される。また、カップリング剤は有機金属化合物であるから、焼成中に熱分解して無機金属化合物に変化し、ITO粉末の焼結にも寄与する。しかし、前述したように、カップリング剤単独では、ITO粉末の粒子間およびこの粒子と基体のガラス間の結合は十分ではないので、別に後述する焼結助剤も併用する。

【0022】カップリング剤の使用量は、ITO粉末100重量部に対する量で0.1~5重量部、好ましくは0.5~3重量部の範囲である。カップリング剤の量が0.1重量部未満であると、ITO粉末の分散が不十分となり、ヘーズなどの光学特性が低下する。また、カップリング剤の量が5重量部を越えるとITO粉末への被覆が多くなり、導電性が悪くなる。

【0023】本発明で焼結助剤として用いる金属化合物は、金属の有機酸塩および無機酸塩から選ばれ、これらの1種または2種以上を使用することができる。これらの金属化合物は焼成により無機金属化合物に変化して、ITO粉末の粒子間およびこの粒子と基体のガラス間を結合させ、密着性が良好で高硬度の透明導電膜の形成に寄与する。

【0024】この金属化合物としては、無機酸化物に転換した後の透明性に優れ、膜のヘーズを妨害しない金属が好ましく、具体的にはCo、Ni、Pb、In、Zn、Al、Fe、Ti、SnおよびSbから選ばれた金属の化合物を用いることが好ましい。

【0025】焼結助剤として有用な金属化合物の例としては、金属の炭素数1~20の脂肪族、脂環式、および芳香族カルボン酸塩（例えば、オクチル酸インジウム、オクチル酸亜鉛、酪酸錫、ナフテン酸コバルト、安息香酸鉛等）、ならびに硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの無機酸塩（例えば、硝酸インジウム、硝酸コバルト、硝酸鉛等）などが代表的なものとして挙げられる。

【0026】焼結助剤の金属化合物の量は、ITO粉末100重量部に対する量で、0.2~15重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。この金属化合物の量が0.2重量部未満であると、焼成時のITO粉末の焼結性が不十分となり、導電性、密着性等の膜特性が低下する。一方、この金属化合物の量が15重量部を越えると、焼成後の塗膜に金属が出現し、ヘーズが高くなり、密着性が低下する。

【0027】ITO粉末を分散させる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類ならびに水などが挙げられる。溶媒は、使用するカップリング剤が溶解し、かつ焼結助剤の金属化合物が溶解もしくは安定に分散するように、これらの種類に応じて、1種もしくは2種以上を選択して用いる。溶媒の量は特に制限されず、塗布に適した粘度の組成物が得られるような量であればよい。通常は、組成物の固形分が5~60重量%の範囲となるような使用量が適当である。

【0028】上記のITO粉末、溶媒、カップリング剤、および焼結助剤の金属化合物を用いて導電膜形成用組成物を調製するのであるが、本発明においては、1液型と2液型の2種類の形態の導電膜形成用組成物が可能である。

【0029】1液型の本発明の導電膜形成用組成物は、カップリング剤と焼結助剤の金属化合物が溶解あるいは分散した溶液中にITO粉末を分散させることにより調製できる。各成分とも1種もしくは2種以上を使用できる。混合は、従来より塗料の調製に利用されてきた任意の手段により実施できる。所望により、上記以外の任意添加成分をこの組成物にさらに含有させることもできる。このような添加成分の例には、界面活性剤、レベリング剤等が挙げられるが、これらを多量に添加することは好ましくなく、通常は導電膜形成用組成物の固形分の5重量%以下が望ましい。

【0030】得られた導電膜形成用組成物を、基板のガラス板、好ましくは無アルカリガラス板に塗布し、300℃以上、好ましくは350～550℃の不活性または還元性雰囲気中で焼成すると、透明導電膜が形成される。塗布方法は、スピンコート、ロールコート、スプレーコート、フローコートなどの常法により実施すればよい。焼成雰囲気中の例は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、またはこの不活性ガスと水素との混合ガスからなる還元性ガス雰囲気である。焼成時間は特に制限されないが、通常は0.5～2時間の範囲である。塗布厚みは乾燥膜厚で0.05～5.0 μmの範囲が好ましい。

【0031】2液型の本発明の導電膜形成用組成物では、ITO粉末、溶媒、およびカップリング剤を混合したA液（カップリング剤が溶解した溶媒中にITO粉末が分散した分散液）と、焼結助剤の金属化合物と溶媒を混合したB液（溶媒中に金属化合物が溶解ないし分散した液）とを調製する。

【0032】前述したように、所望により、焼結助剤の金属化合物の一部をA液中に配合してもよい。したがって、金属化合物の含有量が比較的少ない上記1液型の本発明の導電膜形成用組成物をA液として使用することもできる。

【0033】このA液を、基板のガラス板上に塗布し、必要に応じ乾燥させる。その後、得られた塗膜にB液を含浸させる。この含浸は、B液を塗布するか、或いはA液を塗布したガラス板をB液中に浸漬することにより実施できる。塗布法は上記と同様でよい。塗膜へのB液の含浸量は、1液型の場合と同様に、塗膜中のITO粉末100重量部に対するB液中の金属化合物の量が、0.2～15重量部、好ましくは0.5～10重量部となる量である。B液の含浸後は、上記と同様の条件で焼成を行う。

【0034】前述したように、2液型の導電膜形成用組成物のA液とB液とを塗布前に混合して使用することもできる。その場合、A液とB液との混合比率は、混合後のITO粉末100重量部に対する金属化合物の量が0.2～15重量部の範囲内となるような比率とする。この混合により、前述した1液型の導電膜形成用組成物が得られるので、これを1液型の導電膜形成用組成物と同様に塗布し、焼成する。

【0035】1液型と2液型のいずれの導電膜形成用組成物を使用した場合にも、焼成前の塗膜においては、カップリング剤がITO粉末表面に吸着することによって、ITO粉末が低ヘーズ化に十分な程度まで分散し、この分散したITO粉末間の空隙に焼結助剤の金属化合物が存在している。そして、焼成によって、カップリング剤と焼結助剤は分解し、これらの化合物の分解により生成した無機金属化合物を介してITO粉末同士が融着し、ITO粉末の焼結が行われる。すなわち、カップリング剤と焼結助剤の分解生成物である無機金属化合物によってITO粉末の粒子間およびITO粉末とガラス基

体との間が結合することによって、基体に密着し、かつ一体化した透明導電膜がガラス板上に形成される。なお、分解により生成した無機金属化合物には、導電性を著しく低下させない範囲で有機物が多少残存していてもよい。

【0036】焼成温度を300℃以上とすることにより、特に粒界における酸素原子の移動拡散が促進され、それに伴う結晶成長を利用してITO粉末間の結合を強固にすることができる。そのため、ヘーズを低く保ったまま、導電性、密着性および膜硬度が著しく向上した透明導電膜被覆ガラス板が得られる。

【0037】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例で使用したITO粉末は、いずれも(In+Sn)の合計量に対するSn含有量が5原子%、平均一次粒子径0.05 μmの粉末である。

【0038】(実施例1)本実施例は、本発明にかかる1液型の導電膜形成用組成物を用いた透明導電膜被覆ガラス板の製造を例示する。

【0039】ITO粉末を表1に示す種類および割合の溶媒、カップリング剤、および焼結助剤の金属化合物とともに（以上の成分の合計量＝100 g）250 ccの容器に入れ、直径0.3～0.6 mmのジルコニアビーズ（マイクロハイカ、昭和シェル石油製）100 gを加え、ペイントシェーカーで3時間混合してITO粉末を分散させることにより、1液型の導電膜形成用組成物を得た。ビーズを除去した後、組成物のITO粉末の分散状態を目視観察により評価した。

【0040】こうして調製した各導電膜形成用組成物を傾斜させたガラス板（厚さ2 mm、ヘーズ0.0 %）にフローコート法により塗布し、表1に記載した温度および雰囲気中で1時間焼成して、ガラス板上に透明導電膜を形成した。焼成前の塗膜中のITO粉末100重量部に対するカップリング剤と金属化合物の量も表1に示す。

【0041】得られた透明導電膜の表面抵抗値を四探針法（ロレスタAP：三菱油化）により、ヘーズをヘーズメーター（HGM-3D：スガ試験機）により測定した。また、膜厚をSEM断面写真より、密着性を1 mm/mm 基盤目クロスカット・セロファンテープ剥離法（升目数100）より、膜硬度を鉛筆硬度法により求めた。これらの測定結果も表1に示す。

【0042】比較のために、導電膜形成用組成物の組成が本発明の範囲外であるか、焼成条件が本発明の範囲外である比較例の実験も行った。その試験条件および試験結果も表1に併せて示す。

【0043】なお、表1で使用した溶媒、カップリング剤、有機金属化合物および無機金属化合物の記号の意味は次の通りであり、カッコ内の比率は重量比である。

1) 溶媒

A：キシレン

B : キシレン / ジアセトンアルコール (70/30)

C : キシレン / ジアセトンアルコール / アセチルアセトン (65/30/5)

2) カップリング剤

D : ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート

E : テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート

F : イソプロピルトリイソステアロイルチタネート

G : アセトステアリルアルミニウムジイソプロピレート 10

H : オクチルトリメトキシシラン

I : ジフェニルジメトキシシラン

J : D + E (50/50)

3) 有機金属化合物

K : オクチル酸In / ナフテン酸Fe (95/5)

L : オクチル酸In / オクチル酸Sn (95/5)

M : オクチル酸In / オクチル酸Sb (95/5)

N : オクチル酸In / オクチル酸Al / オクチル酸Ti (95/3/2)

4) 無機金属化合物

P : 硝酸In / 硝酸Co (80/20)

5) バインダー樹脂

三菱レーヨン製アクリル樹脂LR 980 (樹脂固形分38wt %)。

【0044】

【表1】

項目 試験 No.	ITO wt%	溶媒 種類	カップリング剤 種類	wt%	金属化合物		塗膜組成 (粉末 100 部に対して)		焼成条件		ITO 粉末 の分散 状態	透明導電膜の特性						
					種類	wt%	カップリン グ剤	金属 化合物	温度 ℃	雰囲気		膜厚 μm	ヘーズ %	鉛筆 硬度	密着性	表面抵抗値 Ω/□		
実 施 例	1	20.0	A	77.9	D	0.10	チタニウム酸	2.0	0.5	10.0	450	N ₂ (100)	良好	1.0	0.4	5H	100/100	5.0×10 ²
	2	20.0	A	77.9	D	0.10	チタニウム酸	2.0	0.5	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.4	5H	100/100	1.5×10 ¹
	3	20.0	A	77.4	D	0.50	チタニウム酸	2.0	3.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.3	8H	100/100	4.5×10 ¹
	4	20.0	A	79.8	D	0.10	チタニウム酸	0.1	0.5	0.5	350	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	4H	100/100	3.0×10 ¹
	5	20.0	B	77.8	E	0.20	チタニウム酸	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	5H	100/100	5.5×10 ¹
	6	20.0	B	77.8	E	0.20	チタニウム酸	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	4H	100/100	6.3×10 ¹
比 較 例	7	20.0	C	77.8	F	0.20	K	2.0	1.0	10.0	550	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.8	5H	100/100	4.5×10 ¹
	8	20.0	C	77.8	F	0.20	L	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	6H	100/100	1.2×10 ¹
	9	20.0	C	77.8	G	0.20	M	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	7H	100/100	1.4×10 ¹
	10	20.0	C	77.8	H	0.20	N	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	6H	100/100	3.5×10 ¹
	11	20.0	C	77.8	I	0.20	硝酸In	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.4	5H	100/100	1.3×10 ¹
	12	20.0	C	77.8	J	0.20	硝酸Pb	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	6H	100/100	6.0×10 ¹
比 較 例	13	20.0	C	77.8	J	0.20	P	2.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	4H	100/100	1.5×10 ¹
	14	20.0	C	77.8	J	0.20	チタニウム酸In 硝酸Co	1.0 1.0	1.0	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	5H	100/100	1.3×10 ¹
	15	20.0	A	77.8	D	0.20	チタニウム酸	2.0	1.0	10.0	200	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	1.2	H	25/100	4.0×10 ²
	16	20.0	A	78.8	D	0.20	—	—	1.0	—	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	1.6	2H	30/100	5.0×10 ²
	17	20.0	A	68.8	D	0.20	チタニウム酸	10.0	1.0	50.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	50.0	H	20/100	5.0×10 ²
	18	20.0	A	78.0	—	—	チタニウム酸	2.0	—	10.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	不良	—	—	—	—	—
	19	20.0	A	76.0	D	3.0	チタニウム酸	1.0	15.0	5.0	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.8	5H	100/100	8.0×10 ⁴
	20	20.0	B	70.8	72%硝酸Pb (97.9%)	9.2%	—	—	—	150	大気	良好	1.0	2.5	H	60/100	8.0×10 ³	

溶媒-A: キシレン; B: キシレン/ジアセトンアルコール(70/30); C: キシレン/ジアセトンアルコール/アセチルアセトン(65/30/5)
カップリング剤-D: ビス(ジオクチルチラルバイロホスフェート) オキシアセテートチタネート; E: テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート; F: イソプロピルトリイソステアロイルチタネート; G: アセチルアルミニウムジイソプロピレート;
H: オクチルトリメチルチタネート; I: ジフェニルジメチルチタネート; J: D+E (50/50)
金属化合物-K: オクチルチラルバイロホスフェート; L: オクチルチラルバイロホスフェート; M: オクチルチラルバイロホスフェート; N: オクチルチラルバイロホスフェート; P: オクチルチラルバイロホスフェート

金属化合物-K: オクチルチラルバイロホスフェート; L: オクチルチラルバイロホスフェート; M: オクチルチラルバイロホスフェート; N: オクチルチラルバイロホスフェート; P: オクチルチラルバイロホスフェート

【0045】表1に示すように、本発明に従って実施例では、ヘーズ1%以下、表面抵抗値10¹~10² Ω/□ (ほとんどは10¹ Ω/□台)、密着性 100/100、鉛筆硬度4H以上という低ヘーズ、低抵抗で密着性、硬度に優れた導電膜を形成することができた。これに対し、焼成温度が300℃未満であるか、カップリング剤または焼結助剤の量が範囲外である比較例では、透明性(ヘーズ)、導電性、密着性、膜硬度がいずれも低下した。また、従来法によりバインダー樹脂を用いて得た透明導電膜も、ヘーズ、導電性、密着性がすべて劣っていた。

【0046】(実施例2)本実施例では、本発明にかかる2液型の導電膜形成用組成物と、この組成物を用いた透明導電膜被覆ガラス板の製造を例示する。

【0047】ITO粉末を、表2のA液の欄に示す種類および割合の溶媒およびカップリング剤とともに(以上の成分の合計量=100g)250ccの容器に入れ、直径0.3~0.6mmのジルコニアビーズ(ミクロハイカ、昭和シェル石油製)100gを加えペイントシェーカーで3時間混合してITO粉末を分散させることにより、塗布用ITO粉末分散液(A液)を得た。また、実施例1の試験

No.4で得たITO分散液もA液として使用した。ピーズを除去した後、このA液のITO粉末の分散状態は目視で評価した。

【0048】別に、表2のB液の欄に示す種類および割合で焼結助剤の有機および／または無機金属化合物を溶媒に溶解あるいは分散させることにより、含浸用組成物（B液）を調製した。

【0049】上記の各A液を傾斜させたガラス板（厚さ2mm、ヘーズ0.0%）にフローコート法により塗布し、風乾により塗膜を乾燥させた後、得られた塗膜上にB液 10

を再度フローコート法により塗布して塗膜に含浸させ、乾燥させた。含浸後の乾燥塗膜中のITO粉末100重量部に対するカップリング剤と金属化合物の量を表2に示す。その後、表2に記載した温度および雰囲気で1時間焼成して、ガラス板上に透明導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値、ヘーズ、膜厚、密着性および硬度を実施例1と同様に測定した結果も表2に併せて示す。

【0050】

【表2】

項目 試験 No.	A 液 の 組 成				A 液 の ITO 粉末分散状態		B 液 の 組 成				塗膜組成 (ITO 粉末100 重量部 に対する重量部)		焼成条件		導電膜の特性						
	溶媒 ¹		カパリゲル ²		ITO	wt%	種類	金属化合物		溶媒 ¹	wt%	種類	カパリゲル 剤	温度 °C	雰囲気	膜厚 μm	ハズレ %	鉛筆 硬度	密着性	表面抵抗値 Ω/\square	
	種類	wt%	種類	wt%				種類	種類												
実 施 例	1	20.0	A	77.9	D	0.10	良好	好分散状態	20.0	A	80.0	0.5	7.0	$\text{N}_2(100)$	450	1.0	0.5	5H	100/100	5.0×10^2	
	2	20.0	A	77.9	D	0.10	良好	好分散状態	20.0	A	80.0	0.5	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.5	4H	100/100	1.5×10^1	
	3	20.0	A	79.4	D	0.60	良好	好分散状態	20.0	A	80.0	3.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.5	8H	100/100	4.5×10^1	
	4	20.0	A	79.4	D	0.10	良好	好分散状態	5.0	A	95.0	0.5	0.5	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	350	1.0	0.7	5H	100/100	3.0×10^1	
	5	20.0	B	77.8	E	0.20	良好	好分散状態	20.0	B	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.6	5H	100/100	5.5×10^1	
	6	20.0	B	77.8	E	0.20	良好	好分散状態	20.0	B	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.6	5H	100/100	6.3×10^1	
	7	20.0	C	77.8	F	0.20	良好	好分散状態	20.0	B	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	550	1.0	0.7	6H	100/100	4.5×10^1	
	8	20.0	C	77.8	G	0.20	良好	好分散状態	L	20.0	B	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.7	7H	100/100	1.2×10^1
	9	20.0	C	77.8	H	0.20	良好	好分散状態	M	20.0	B	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.8	7H	100/100	1.4×10^1
	10	20.0	C	77.8	I	0.20	良好	好分散状態	N	20.0	A	80.0	1.0	7.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.7	6H	100/100	3.5×10^1
比 較 例	11	20.0	C	77.8	J	0.20	良好	硝酸In	30.0	水	70.0	1.0	1.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.5	7H	100/100	2.5×10^1	
	12	20.0	C	77.8	I	0.20	良好	硝酸Pb	30.0	水	70.0	1.0	1.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.6	6H	100/100	4.3×10^1	
	13	20.0	C	77.8	J	0.20	良好	P	30.0	水	70.0	1.0	1.0	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.8	5H	100/100	3.0×10^1	
	14	20.0	C	77.8	J	0.20	良好	好分散In 硝酸Co	5.0	C	94.0	1.0	0.6	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.9	4H	100/100	1.5×10^1	
	15	表1の試験No.4の組成物				良好	好分散状態	好分散状態	20.0	A	80.0	0.5	9.5	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.3	8H	100/100	1.3×10^1	
	16	表1の試験No.4の組成物				良好	好分散状態	好分散状態	L	20.0	A	80.0	0.5	9.5	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.4	7H	100/100	1.5×10^1
	17	表1の試験No.4の組成物				良好	好分散状態	好分散状態	硝酸In	30.0	水	70.0	0.5	1.5	$\text{N}_2/\text{H}_2(95/5)$	450	1.0	0.4	7H	100/100	1.3×10^1
	18	20.0	A	80.0	—	—	不良	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	19	20.0	A	77.0	D	3.0	良好	好分散状態	—	—	—	—	15.0	—	450	1.0	0.8	5H	100/100	9.0×10^4	
	20	20.0	A	77.0	D	3.0	良好	好分散状態	好分散In	20.0	A	80.0	15.0	7.0	450	1.0	1.6	5H	100/100	5.0×10^4	
21	表1の試験No.4の組成物				良好	好分散状態	好分散状態	好分散In	50.0	C	50.0	0.5	27.5	450	2.0	60.5	H	20/100	4.0×10^2		

(注) 溶媒、カップリング剤、有機金属化合物、無機金属化合物の記号の意味は、実施例1と同じ。

【0051】表2からわかるように、本発明に従った実施例では、2液型の導電膜形成用組成物とし、ITO粉末とカップリング剤成分を含有するA液から得られた塗膜に、焼結助剤の金属化合物を含むB液を含浸させて焼成するという膜形成方法でも、実施例1の1液型組成物の場合に匹敵する性能を備えた、導電性、密着性、透明性および硬度のいずれにも優れた透明導電膜を得ることができた。

【0052】

【発明の効果】本発明の導電膜形成用組成物は、バインダーを用いた従来の導電膜形成用組成物（導電塗料）に比べて、透明性、導電性、密着性、および塗膜硬度のいずれにも優れた、ガラス質の透明導電膜を形成することができる。その結果、塗布法という簡便かつ効率的な方法により、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の膜厚で、表面抵抗値が $10^1 \sim 10^3 \Omega/\square$ 台、好ましくは $10^1 \sim 10^2 \Omega/\square$ 台、さら

に好ましくは $10^1 \Omega/\square$ 台、ヘーズが2%以下、好ましくは1%以下、密着性(1mm/mm 基盤目クロスカットセロテープ剥離)が95/100以上、好ましくは100/100、鉛*

*筆硬度が4H以上という優れた特性を示す透明導電膜被覆ガラス板を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 石原 真興

栃木県宇都宮市富士見ヶ丘2-9-16